Stöchiometrische Untersuchungen über die Darstellung der Schwefelmilch, nebst einem auf die Resultate derselben gegründeten vortheilhaften Verfahren ihrer Gewinnung, und einem Versuche zur Erklärung der dabei stattfindenden Prozesse,

von

Fr. A. L. Schweikert,

Candidat der Pharmacie aus Dingelstädt *).

Als ich in dem Institute des Herrn Professor Göbel in Jena war, wurde mir bei seinen Vorlesungen über Pharmacie (im Sommerhalbjahre 1824) die Bereitung der Schwefelmilch durch Schmelzen des schwefelsauren Kalis mit Kohle, nachheriges Auflösen der geschmolzenen Masse im Wasser, Kochen derselben mit Schwefel u. s. w. übertragen. Zufolge der Aufforderung des Herrn Professor Göbel arbeitete ich nach stöchiometrischen Verhältnis-

*) Zu nachstehender Abhandlung erlaube ich mir nur die Bemerkung, daß der Verfasser derselben, einer meiner fleißigsten Schüler, die darin vorkommenden Versuche unter meiner unmittelbaren Aufsicht in meinem Laboratorio ausführte, ich für die Genauigkeit und Richtigkeit derselben bürge. Professor Göbel.

niſſen, theils um zu erfahren, wie viel Schwefel man auf dieſem Wege mit dem Kali vereinigen, und wie viel Schwefelmilch gewonnen werden könne; theils um eine Erfahrung nochmals zu prüfen, die der Herr Profeſſor Göbel ſchon vor einigen Jahren gemacht hatte, und darin beſteht, daß bei der Präcipitation der Schwefelmilch anfangs bloß dieſe niederfalle, ohne daß eine bemerkbare Ausſcheidung von Hydrothionſäure dabei ſtatt finde, dagegen ſpäter ſich bloß Schwefelhydrogen entwickele, ohne daß Schwefelmilch präcipitirt werde, und daß zur Abſcheidung des Schwefels, welcher von einem Verhältniß Kali aufgelöſt iſt, bloß ein halbes Verhältniß Säure erfordert werde.

Dieſe ſehr merkwürdige Erfahrung beſtätigte ſich auch in dieſem Verſuche wieder, und um die Urſache dieſes ſonderbaren Verhaltens aufzuſuchen, habe ich viele Verſuche mikrochemiſch experimentirend angeſtellt, und ich glaube, daß ich dabei ſo glücklich geweſen bin, dieſelbe gefunden zu haben. Auch ſtellten ſich mir bei dieſen Verſuchen einige Verhältniſſe des Schwefels zum Kali dar, die mich auf eine vortheilhafte Bereitungsart der Schwefelmilch führten, welche am Ende dieſes Aufſatzes angegeben iſt.

Zuerſt will ich die von mir angeſtellten Verſuche anführen, und dann die Aetiologien dieſer Prozeſſe zu entwickeln ſuchen.

Es wurde 1 V. ſchwefelſaures Kali = 96,2 Unzen

mit

mit 2 V. Kohle = 24 Unzen gemiſcht, und in einem heſſiſchen Schmelztiegel dem Glühfeuer ſo lange ausgeſetzt, bis die Zerſetzung des ſchwefelſauren Kalis vollendet war und die Maſſe im Tiegel ruhig floß. Die erkaltete Maſſe, welche 64 Unzen wog, eine zinnoberrothe Farbe und ein kryſtalliniſches Gefüge hatte, hinterließ beim Auflöſen im Waſſer einen Rückſtand von 9 Unzen, der aus Thonerde, Kalkerde, Eiſen, Schwefel und Kohle beſtand. Die Auflöſung der geſchmolzenen Maſſe nahm beim Kochen mit Schwefel 32 Unzen = 2 V. davon auf. Aus der klaren und gehörig verdünnten Auflöſung wurde durch 22 Unzen ſehr verdünnter Nordhäuſer Schwefelſäure = ½ V. Schwefelſäuremaſſe *) aller Schwefel geſchieden, ohne daß ſich eine bemerkbare Ausſcheidung von Schwefelhydrogen zeigte. Die erhaltene Schwefelmilch betrug 31½ Unze und 4 Scrupel, folglich fehlen bloß 2 Drachmen und 2 Scrupel an 2 V., die ich hätte erhalten müſſen.

In einem andern Verſuche bemühte ich mich zu erforſchen, wie viel Schwefel durch Kochen des wäßrigen Aetzkalis mit Schwefel von 1 V. deſſelben aufgenommen werde, und wie der Erfolg der Zerſetzung dieſer Auflöſung durch Säure ſey. Ohngeachtet Berzelius in

*) Ein halbes Verhältniß Schwefelſäurehydrat iſt = 24,5 Gwth.; da aber die Nordhäuſer Schwefelſäure auch noch eine veränderliche Menge waſſerleerer Schwefelſäure enthält, ſo entſprechen hier 22 Unzen einem halben Verhältniß reiner Schwefelſäure.

in seiner Abhandlung über die Verbindungen des Schwefels mit dem Kali angiebt, daß sich beim Kochen des wäßrigen Aetzkalis mit überschüssigen Schwefel das Fünffach-Schwefelkalium (S^5 Ka) bilde, so konnte ich doch nie mehr als 2 V. Schwefel in 1 V. Aetzkali auflösen, da hingegen auf pyrochemischem Wege dieses Schwefelkalium immer gebildet wird, wie weiter unten die Versuche zeigen werden.

Wurde die Zersetzung dieser auf hydrochemischen Wege bewirkten Auflösung durch Säuren in offenen Gefäßen vorgenommen, so entwickelte sich viel Hydrothionsäure, und die Ausbeute an Schwefelmilch war bei jedem Versuche verschieden, jedoch so, daß ich von 1 V. Aetzkali = 36,2 Gran, welches 2 V. = 32 Gran Schwefel aufgelöst enthielt, im Durchschnitt 1,25 V. = 20 Gran Schwefel abgeschieden hatte.

Da aber hier der Theorie nach sich eben so viel Schwefel abscheiden sollte, als sich aufgelöst hat, und keine Hydrothionsäure dabei entweichen konnte, so löste ich von neuem in 1 V. Aetzkali 2 V. Schwefel auf, vermied dabei so viel wie möglich die Berührung mit der atmosphärischen Luft, so wie überhaupt jede Oxydation, verdünnte die Auflösung mit ausgekochtem Wasser, und zersetzte dieselbe in einem mit einem kleinen unter Queckssil-

ber

der tauchenden Gasleitungsrohre versehenem Glase mit 2 B. krystallisirter Weinsteinsäure. Anfangs ging die Präcipitation des Schwefels, ohne daß Schwefelhydrogengas durch das Gasleitungsrohr überströmte, vor, und ich bemerkte an den in der Flüssigkeit aufsteigenden Gasbläschen sehr deutlich, daß, wenn sie auf der Oberfläche der Flüssigkeit zersprangen, an dieser Stelle jedesmal ein Schwefelflocken niederfiel. Gegen das Ende des Prozesses wurde aber die Entwickelung der Gasblasen stärker, und es strömten ohngefähr 3 Würfelzolle Schwefelhydrogengas dadurch über. Der ausgeschiedene Schwefel betrug 24 Gran = 1,5 B. Da das Niederfallen der Schwefelflocken beim Zerspringen der Gasbläschen offenbar zeigt, daß die sich hierbei erzeugende Hydrothionsäure wieder zersetzt wird, so stellte ich sogleich einen neuen Versuch an, wählte aber, um die Zersetzung langsamer zu bewirken, statt der Weinsteinsäure diesesmal Weinsteinkrystalle, und verschloß, damit die Hydrothionsäure durch das Entweichen ihrer Zersetzung nicht entgehen konnte, das Gefäß luftdicht. Nachdem die Flüssigkeit ganz wasserhell geworden war, hielt ich den Prozeß für beendigt, und öffnete das Gefäß; gegen meine Erwartung offenbarte sich mir aber sogleich der Geruch nach Hydrothionsäure, und der ausgeschiedene und getrocknete Schwefel betrug statt 32 Gran = 2 B. nur 20 Gran = 1,25 B. Bei der Wiederholung dieses Versuchs bekam ich dieselben Resultate. Dieses befremdete mich zwar anfangs,

allein ich fand bald, daß hier wohl ein Salz im Spie
ſeyn müſſe, welches nicht von dem Weinſtein zerſetzt wer
den könne, und durch deſſen Zerſetzung die Zerſetzung de
Hydrothionſäure bedingt ſey. Um dieſes ſogleich zu prü
fen, goß ich Salzſäure in das Gefäß, und ich hatte di
Freude, meine Vermuthung beſtätigt zu ſehn, denn es ent
ſtand ſogleich eine ſehr ſtarke Trübung, welche durch den
ſich von neuem präcipitirenden Schwefel bewirkt wurde
Jetzt verſchloß ich das Gefäß wieder, und wartete ab, bis
die Flüſſigkeit über dem niedergefallenen Schwefel nicht
mehr trübe erſchien, worauf ich beim Oeffnen des Gefä-
ßes nur noch Spuren von Hydrothionſäure fand. Bei
einem neuen Verſuche, wo ich die Zerſetzung in dem-
ſelben Apparate mit 2 V. Weinſteinſäure vornahm,
war die Zerſetzung der Hydrothionſäure ſo vollſtän-
dig vorgegangen, daß ich ſelbſt durch eſſigſaures Bley
keine Hydrothionſäure entdecken konnte. Der in dieſem
Verſuch ausgeſchiedene Schwefel wog 31,75 Gran = 2 V.,
und es beſtätigt ſich ſomit die theoretiſche Vorausſetzung,
daß man eben ſo viel Schwefel müſſe abſcheiden können,
als ſich aufgelöſt hat. Auf pyrochemiſchem Wege ſind die
Verhältniſſe im Allgemeinen dieſelben, es findet dabei
nur der Unterſchied ſtatt, daß ſich hier immer das Fünf-
fach-Schwefelkalium (S^5 Ka) bildet, und daß 1 V. Kali
mehr Schwefel aufnimmt, und ſich folglich auch mehr ab-
ſcheiden läßt. Meine hierüber angeſtellten Verſuche ga-
ben mir dieſelben Reſultate, wie ſie Berzelius in der

ſchon

schon erwähnten Abhandlung beschreibt, und bestehn in Folgendem:

Es wurde 1 V. aus Weinstein bereitetes und zur Entfernung des Wassers schwach geglühtes kohlensäuerliches Kali ($C O^4 + 2 Ka O$) = 69,2 Gran mit 4 V. Schwefel = 64 Gran über der Weingeistflamme in einer Glasröhre zusammengeschmolzen. Es entwickelte sich Kohlensäure, und die schmelzende Masse nahm eine schwarze Farbe an, die beim Erkalten in eine rothbraune überging. Die gebildete Schwefelleber löste sich im Wasser vollkommen zu einer goldgelben Flüssigkeit auf, und gab bei der Zersetzung durch 2 V. Weinsteinsäure dasselbe Resultat, was ich, wie oben erwähnt, bei der Zersetzung der auf hydrochemischem Wege bereiteten Auflösung erhalten habe, und der abgeschiedene Schwefel betrug 4 V. = 6,4 Gran.

Um zu erfahren, ob nicht mehr als 4 V. Schwefel mit 1 V. Kali zu vereinigen wären, mischte ich 1 V. kohlensäuerliches Kali mit 6 V. Schwefel, und suchte die Verbindung über der Weingeistflamme zu bewirken. Beim Auflösen der Masse im Wasser zeigte sich aber, daß nur 4 V. Schwefel mit dem Kali in Verbindung getreten waren, indem der übrige Schwefel unaufgelöst zurückblieb.

Da aber nach der Theorie, wenn 1 V. Kali und wenigstens $5\frac{1}{2}$ V. Schwefel pyrochemisch auf einander wirken, der Erfolg so seyn sollte, daß sich unter Entwickelung von $\frac{1}{2}$ V. schwefeliger Säure, das Fünffach-Schwefel-

felkalium rein bilde, so unternahm ich den Versuch nochmals, und schmolz 6 V. Schwefel mit 1 V. kohlensäuerlichem Kali in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenem Schmelzgefäße bei starkem Feuer zusammen. Anfangs entwickelte sich bloß Kohlensäure, als aber die Masse anfing zu glühen, so strömte, wie ich es erwartet hatte, schwefelige Säure durch das Gasleitungsrohr über, die ich als solche, theils durch den Geruch, theils durch den in essigsauren Baryt bewirkten und in Salzsäure wieder auflöslichen Niederschlag, erkannte. Die sich entwickelnde schwefelige Säure quantitativ zu bestimmen, war nicht möglich. Die zerschmolzene Masse zeigte auf ihrer Oberfläche noch etwas freien Schwefel, hatte eine braune Farbe, löste sich im Wasser mit Zurücklassung des freien Schwefels zu einer dunkelgoldgelben Flüssigkeit auf, und gab, durch $\frac{1}{2}$ V. Säure zersetzt, genau 64 Gran Schwefel, also 4 V. Es hatte sich demnach bei diesem Versuche 1 V. Fünffach-Schwefelkalium rein gebildet, und hatte auch, übereinstimmend mit der Theorie, genau 4 V. Schwefel geliefert.

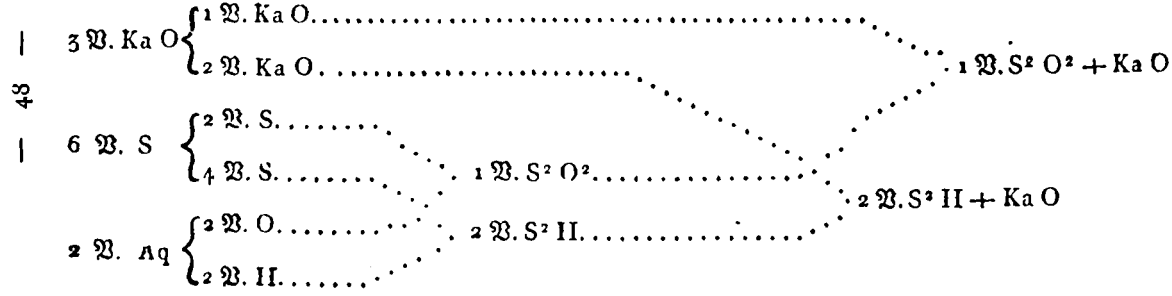
Nachdem ich nun hier meine Versuche und ihre Resultate dargelegt habe, will ich die Aetiologien dieser Prozesse, wie sie aus den Versuchen hervorzugehn scheinen, zu entwickeln suchen.

Wird Schwefel mit einer Aetzkalilösung gekocht, so löst 1 V. Aetzkali 2 V. Schwefel auf, indem durch prädisponirende Verwandschaft des Kalis $\frac{1}{3}$ V. Wasser zerlegt

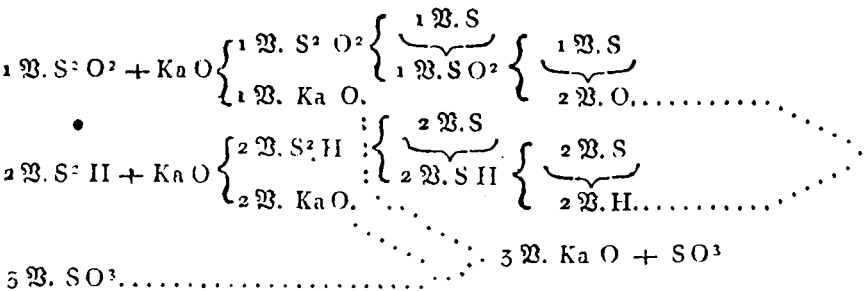
legt werden; $1\frac{1}{3}$ V. Schwefel verbinden sich mit dem Hydrogen des Wassers zu $\frac{2}{3}$ V. hydrothioniger Säure (S^2H), und $\frac{2}{3}$ V. Schwefel nehmen den Sauerstoff aus dem zersetzten Wasser auf, und bilden damit $\frac{1}{3}$ V. unterschwefelige Säure (S^2O^2), welche beide sich mit dem Kali verbinden. Die Auflösung enthält demnach $\frac{2}{3}$ V. hydrothionigsaures Kali ($S^2H + KaO$) gegen $\frac{1}{3}$ V. hyposchwefligsaures Kali ($S^2O^2 + KaO$). Wird jetzt eine Säure hinzugefügt, so wird die hydrothionige Säure sowohl als auch die unterschwefelige Säure abgeschieden. Beide können aber im freien Zustande in Berührung mit Wasser nicht existiren, erstere zerfällt daher in $\frac{2}{3}$ V. Schwefel und $\frac{2}{3}$ V. Hydrothionsäure (SH), und die letztere in $\frac{1}{3}$ V. Schwefel und $\frac{1}{3}$ V. schwefelige Säure, wodurch 1 V. Schwefel gefällt wird. Da nun hier die Hydrothionsäure und die schwefelige Säure in einem solchen Verhältnisse vorhanden sind, als zu ihrer gegenseitigen Zersetzung erforderlich ist, so wird, wenn man die nöthigen Bedingungen dazu giebt, Wasser gebildet werden, und der Schwefel aus beiden sich präcipitiren, es muß daher auch eben so viel Schwefel wieder abgeschieden werden, als sich aufgelöst hat, ohne daß nur eine Spur von Hydrothionsäure dabei bemerkbar wird, und es ist dieses auch wirklich der Fall, wenn man die Zersetzung in einem verschlossenem Gefäße vornimmt, und dabei jede Oxydation vermeidet.

Zur beſſern Ueberſicht des ganzen Prozeſſes will ich denſelben in ein Schema bringen und 5 V. Kali auf 6 V. Schwefel wirken laſſen.

I.



II.



Nimmt man aber die Zerſetzung in offenen Gefäßen vor, wie dieſes in den Laboratorien der Pharmaceuten immer geſchieht, ſo wird die gegenſeitige Zerſetzung der Hydrothionſäure und der ſchwefeligen Säure nur unvollkommen erfolgen, weil die erſtere durch ihr ſchnelles Entweichen der Zerſetzung entgeht; man wird daher auch gewöhnlich nur etwas mehr als 1 V. Schwefel von 1 V. Kali abſcheiden können. Fügt man nur ſo lange Säure hinzu, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt, ſo wird in der Flüſſigkeit immer noch ein etwas ſchwefeligſaures Kali vorhanden ſeyn, und es beſtätigt ſich ſomit auch eine Erfahrung Weſtrumb's, welcher

im 2 Bande Seite 281 seines Handbuches sagt, daß, wenn die Flüssigkeit, welche zuerst von dem Niederschlage abfließt, sogleich zur Trockne verdunstet wird, neben schwefelsaurem Kali auch schwefeligsaures Kali erhalten werde. Es wird nun auch deutlich seyn, warum Weinstein in obigem Versuche die Zersetzung nicht vollständig bewirken konnte, indem das schwefeligsaure Kali durch Weinstein nicht zersetzt wird.

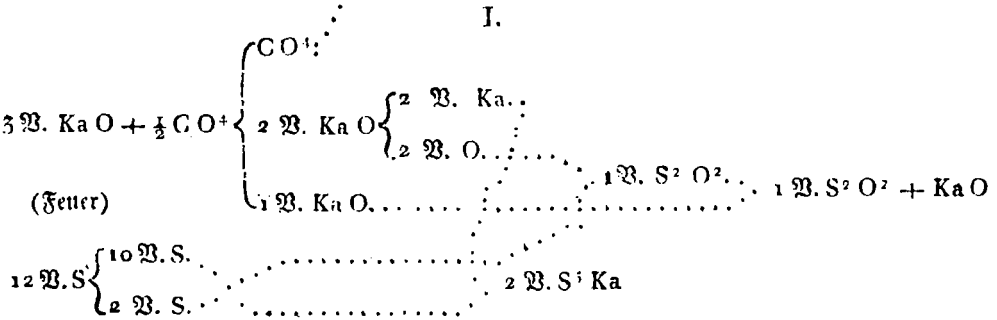
Wenn 1 V. kohlensäuerliches Kali mit Schwefel bis zu 4 V. bei nicht zu starkem Feuer zusammengeschmolzen wird, so entweicht die Kohlensäure und der Schwefel wirkt desoxydirend auf $\frac{2}{3}$ V. Kali ein, wodurch $\frac{1}{3}$ V. unterschwefelige Säure erzeugt wird, welche sich mit dem noch unzersetzten $\frac{1}{3}$ V. Kali zu $\frac{1}{3}$ V. unterschwefeligsaurem Kali vereinigt. Die $\frac{2}{3}$ V. reduzirtem Kaliums nehmen nun die noch übrigen $3\frac{1}{3}$ Schwefel auf und bilden damit $\frac{2}{3}$ V. Fünffach-Schwefelkalium. Beim Auflösen der Masse im Wasser wird dasselbe durch das Fünffach-Schwefelkalium zersetzt, und es bildet sich ein schwefelwasserstofffaures Kali mit 5 V. Schwefel. Die Flüssigkeit enthält demnach $\frac{1}{3}$ V. hyposchwefeligsaures Kali und $\frac{2}{3}$ V. jenes fünffach-schwefelwasserstoffsauren Kalis aufgelöst. Wird zu dieser Auflösung eine Säure gefügt, so geht dasselbe vor, was im vorigen Prozeß der Erfolg war, nur daß sich hier aus der Schwefelwasserstoffsäure bei ihrem Freiwerden 4 V. Schwefel abscheiden. Will man mit Berzelius annehmen, daß sich die Kaliumsulphuride als solche im

Was-

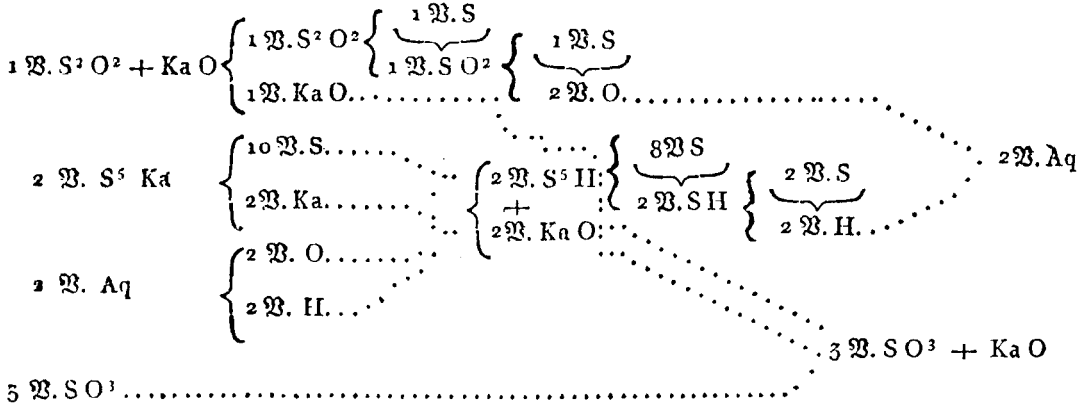
Waſſer löſen, ſo wird die Zerſetzung des Waſſers doch auf jeden Fall erfolgen, wenn die Säure einwirkt, und es ändert daher im Prozeß ſelbſt nichts ab.

Zur beſſern Ueberſicht gebe ich auch hier den ganzen Prozeß in einem Schema:

I.



II.



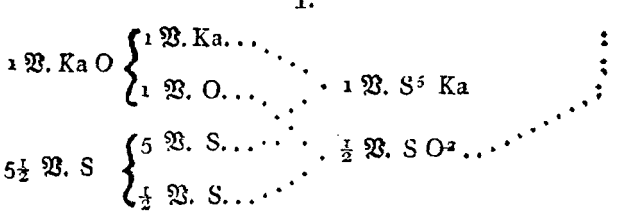
Auch hier wird die Zersetzung der Hydrothionsäure und der schwefeligen Säure nur unvollkommen statt finden, wenn die Präcipitation in offenen Gefäßen vorgenommen wird.

Wird aber 1 V. Kali mit $5\frac{1}{2}$ V. und mehr Schwefel im starken Glühfeuer behandelt, so wird das Kali vollkommen desoxydirt; es wird $\frac{1}{2}$ V. schwefelige Säure erzeugt, welche entweicht, und

es bildet sich reines Fünffach-Schwefelkalium, welches im Wasser als fünffach-schwefelwasserstoffsaures Kali auflöslich ist, und woraus durch $\frac{1}{2}$ V. irgend einer Säure aller Schwefel gefällt werden kann. Wird nämlich zu einem V. dieser Verbindung $\frac{1}{2}$ V. Säure gefügt, so wird nur $\frac{1}{2}$ V. derselben zerlegt, wodurch $\frac{1}{2}$ V. dieser Hydrothionsäure mit 5 V. Schwefel abgeschieden wird, welche sogleich in 2 V. sich präcipitirenden Schwefel und $\frac{1}{2}$ V. Hydrothionsäure (S H) zerfällt. Diese erzeugte Hydrothionsäure wirkt nun zersetzend auf die andere Hälfte des fünffach-schwefelwasserstoffsauren Kalis, und es werden abermals 2 V. Schwefel gefällt; und in der Flüssigkeit bleibt ein saures hydrothionsaures Kali (2 S H + Ka O), wie man es auch durch das Auflösen des Wasserstoff-Schwefelkaliums im Wasser (S H + S Ka) erhält, aufgelöst.

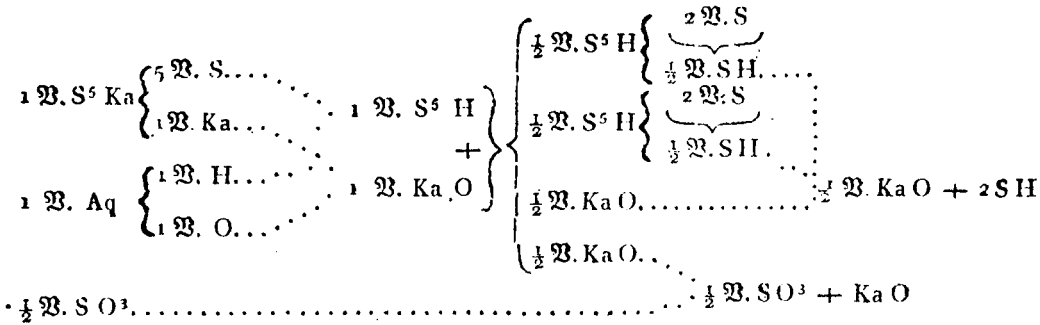
In einem Schema würde sich dieser Prozeß so darstellen lassen:

I.



II.

II.



Wenn man Schwefelmilch durch Schmelzen des schwefelsaurem Kalis mit Kohle u. s. w. darstellt, so wird die Aetiologie dieses Prozesses folgende seyn: das schwefelsaure Kali wird durch die Kohle unter Bildung von Kohlenoxydgas zu Schwefelkalium (S Ka) desoxydirt, welches sich im Wasser als hydrothionsaures Kali auflöst. Wird diese Auflösung noch mit Schwefel gekocht, so nimmt 1 V. derselben 2 V. Schwefel auf; 1 V. Schwefel verwandelt die Hydrothionsäure in hydrothionige Säure, welche mit ½ V. Kali ein saures hydrothionigsaures Kali dar-

ſtellt, während das andere $\frac{1}{2}$ V. Kali als freies auf das noch übrige Verhältniß Schwefel wirkt und es auflöſt. Die Flüſſigkeit enthält alſo $\frac{1}{6}$ V. unterſchwefeligſaures Kali, $\frac{1}{3}$ V. hydrothionigſaures Kali und $\frac{1}{2}$ V. ſaures hydrothionigſaures Kali aufgelöſt, Salze, deren Zerſetzung durch Säuren ſich auf die, ſchon aus den oben angeführten Aetiologien bekannte Weiſe, von ſelbſt ergiebt.

Hebt man aus dem Bisherigen die Hauptreſultate hervor, ſo werden dieſelben folgende ſeyn:

1) daß ſich auf hydrochemiſchem Wege nur 2 V. Schwefel mit 1 V. Kali verbinden laſſen;

2) daß die gegenſeitige Zerſetzung der ſchwefeligen Säure und der Hydrothionſäure bei der Präcipitation der Schwefelmilch in offenen Gefäßen nur ſehr unvollſtändig erfolge, weil die Hydrothionſäure ihrer Zerſetzung entgeht, und daß dieſelbe nur dann vollſtändig vorgehe, wenn das Entweichen der Hydrothionſäure verhindert wird;

3) daß man unter den dazu nöthigen Bedingungen eben ſo viel Schwefel wieder abſcheiden könne, als ſich aufgelöſt hat;

4) daß das hydrothionſaure Kali noch 2 V. Schwefel aufnehme, und bei der Zerſetzung ſich auch wieder 2 V. Schwefel präcipitiren;

5) daß auf pyrochemiſchem Wege dieſelben Verhältniſſe mit dem Unterſchiede ſtatt finden, daß ſich hier immer das Fünffach-Schwefelkalium bildet;

6) daß auf diesem Wege 1 V. Kali, wenn die Hitze nicht bis zum starken Glühen gesteigert wird, 4 V. Schwefel aufnimmt;

7) daß, wenn 1 V. Kali mit wenigstens $5\frac{1}{2}$ V. Schwefel einem heftigen Glühfeuer ausgesetzt werden, sich unter Entwickelung von schwefeliger Säure das Fünffach-Schwefelkalium bildet;

8) daß sich aus 1 V. Fünffach-Schwefelkalium durch $\frac{1}{2}$ V. Säure 4 V. Schwefel präcipitiren lassen.

Will man von diesen Resultaten eine nützliche Anwendung zur Darstellung der Schwefelmilch machen, und vergleicht man die Resultate in den verschiedenen Versuchen, so wird sich zur Bereitung der Schwefelmilch derjenige Versuch am vortheilhaftesten hervorheben, wo das Fünffach-Schwefelkalium rein erhalten und durch $\frac{1}{2}$ V. Säure die Präcipitation unternommen wurde. Man wird auf diesem Wege im Durchschnitt noch einmal so viel Schwefelmilch erhalten, als auf den andern; denn wird Schwefel in Aetzkalilauge aufgelöst, so liefert 1 V. Kali 20 Gth. Schwefelmilch; wird schwefelsaures Kali mit Kohle geglüht u. s. w. behandelt, so bekömmt man bei der Zersetzung von 1 V. Kali ohngefähr 32 Gth.; wird endlich 1 V. Kali mit Schwefel bei schwachem Feuer zusammengeschmolzen, so wird man höchstens 48 Gth. Schwefelmilch gewinnen, während 1 V. Fünffach-Schwefelkalium 64 Gth. Schwefelmilch giebt.

Jetzt ist aber die Frage zu beantworten, wie sich das Fünf-

Fünffach-Schwefelkalium auf eine leichte Art im Großen am beſten darſtellen laſſe?

Da werden ſich uns gleich zwei Wege zu ſeiner Bereitung darbieten. Der erſte wäre, daß man 1 V. kohlenſäuerliches Kali = 69,2 Gwth. mit ohngefähr 6 V. Schwefel = 96 Gwth. bei ſtarken Glühfeuer aufeinander wirken läßt; der zweite würde ſeyn, daß man 1 V. Einfach-Schwefelkalium (S Ka), wie es beim Glühen des ſchwefelſauren Kalis mit Kohle erhalten wird, noch mit 4 V. Schwefel zu verbinden ſucht.

Beide Wege habe ich geprüft und bei letzterm durch Verſuche ausgemittelt, auf welche Weiſe ſich der Schwefel am beſten mit dem Schwefelkalium verbinden läßt. Den erſteren fand ich in ſeiner Ausführung mit Schwierigkeiten verknüpft, indem bei dieſer großen Menge Schwefel und der ſtarken Hitze, welche angewendet werden muß, ſehr viel Schwefel verbrennt, und der Arbeiter mit der dabei erzeugten ſchwefeligen Säure zu kämpfen hat; da hingegen der letztere ſehr leicht auszuführen iſt. Es wird deswegen, und auch ſchon in pecuniärer Hinſicht, der letztere Weg dem erſteren vorgezogen werden müſſen.

Die vortheilhafteſte Bereitungsart wird demnach folgende ſeyn:

Es wird 1 V. ſchwefelſaures Kali = 96,2 Gth. mit 2 V. Kohle = 24 Gth. in einem heſſiſchen Schmelztiegel unter den bekannten Handgriffen ſo lange geglüht, bis die

Maſſe

Masse ruhig fließt, worauf sie sogleich in ein schickliches Gefäß ausgegossen wird. Während die sehr bald erstarrte Masse zu einem gröblichen Pulver gebracht und noch mit 4½ P. Schwefel = 72 Gwth. gemengt wird, setzt man den Tiegel zum langsamen Erkalten in warmen Sand. Ist es so weit erkaltet, daß beim Eintragen des Gemenges der Schwefel sich nicht entzündet, so setzt man ihn mit dem Gemenge wieder ins Feuer und bewirkt durch einige Kohlen das Schmelzen der Masse, die hierauf wieder ausgegossen, und nach dem Erstarren zerkleinert und im Wasser aufgelöst wird. Der gehörig verdünnten und geklärten Auflösung wird nun zur Präcipitation der Schwefelmilch ½ P. = 24,5 Gth. höchst verdünnter Nordhäuser Schwefelsäure unter beständigen Umrühren langsam hinzugefügt. In der Zeit, daß die erstarrte Masse gepulvert und mit Schwefel gemengt wird, wird auch der Tiegel so weit erkaltet seyn, daß man das Gemenge eintragen kann. Die Verbindung beider Stoffe erfolgt so leicht, daß in den mehrsten Fällen die Hitze der Ofenwände hinreichend seyn wird, dieselbe zu bewirken und die Masse zum Schmelzen zu bringen, wobei, ohngeachtet mehr Schwefel, als das Kalium aufnehmen kann, zugesetzt wird, sehr wenig verbrennt. Die schmelzende Masse nimmt eine schwarze Farbe an, die sich aber beim Erkalten in eine braune verwandelt, und der überflüssig zugesetzte Schwefel scheidet sich auf der Oberfläche derselben ab. Man muß bei der Präcipitation sowohl die Säure

als auch die Lauge sehr verdünnen, und erstere sehr langsam und unter beständigen Umrühren hinzufügen, sonst wird man mit ½ V. Säure nicht ausreichen, weil die Zersetzung zu tumultuarisch vorgeht und die Hydrothionsäure entweicht, welche zur Abscheidung des Schwefels nöthig ist. Am besten wird es gelingen, wenn man sich zum Niederschlagen einen ganzen Tag Zeit nimmt, und ohngefähr alle halbe Stunden etwas Säure hinzufügt.

Ich bekam auf diese Weise von obigen Materialien 64 Gth. Schwefelmilch, welche genau 4 V. Schwefel entsprechen.

Daß die Schwefelmilch weder ein wasserstoffhaltiger Schwefel, noch ein Hydrat desselben sey, ist schon von Buchholz gezeigt worden, und neuerdings durch Bischof's Versuche außer allen Zweifel gesetzt worden; es ist daher fast überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, daß auch nach diesen theoretischen Ansichten die Schwefelmilch nichts anderes seyn könne, als höchst fein zertheilter Schwefel.